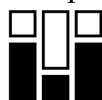


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Направление подготовки/профиль 18.06.01- «Химическая технология»/ 05.17.07 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

Инженерная школа природных ресурсов

отделение нефтегазового дела

**Научный доклад об основных результатах подготовленной
научно-квалификационной работы**

Тема научно-квалификационной работы	
Конверсия попутных нефтяных газов C ₃ -C ₄ в жидкие углеводороды на модифицированных цеолитных катализаторах.	

УДК 665.632:661.183.6-048.25

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
А6 -51	Джалилова София Насибуллаевна		

Руководителя профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата

Руководитель отделения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор, и.о. заведующего кафедрой-руководителя отделения на правах кафедры нефтегазового дела ИШПР	Мельник Игорь Анатольевич	доктор геол.- мин. наук, профессор		

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Ерофеев Владимир Иванович	доктор технических наук, профессор		

Томск – 2020 г.

Общая характеристика работы

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы явилось исследование влияния модифицирующих добавок ZnO , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 , силиката железа, нанопорошка железа, гетерополисоединений (ГПС) молибдено- висмутата никеля, а также плазменного метода активации на физико-химические и каталитические свойства цеолитных катализаторов в процессе превращения низших алканов в ароматические углеводороды.

Объектом исследования являются цеолитсодержащие катализаторы, модифицированные различными добавками.

Предметом исследования являются процессы химического превращения пропан – бутановой фракции на цеолитсодержащих катализаторах.

Научная новизна

1. Получены цеолитные катализаторы, модифицированные Ga_2O_3 , Fe_2O_3 . Установлено, что при введении в цеолит модифицирующей добавки 5% $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ЦКЕ-ХМ}$ выход жидкой фазы становится максимальным 63,4 мас. % среди всех образцов при температуре 575 °С.
2. Впервые изучены катализаторы на основе цеолита структурного типа Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированного ГПС молибдено-висмутата никеля. Модифицирование цеолита Н-ЦКЕ-ХМ 0,5–2,0% ГПС (Мо – Вi – Ni) и предварительная активация катализаторов низкотемпературной плазмой приводит с ростом температуры конверсии пропан – бутановой фракции к значительному повышению содержания бензола в жидких продуктах конверсии пропан - бутановой до 21.7% на 2,0% ГПС (Мо-Вi-Ni)/98,0%Н-ЦКЕ-ХМ при 600 °С по сравнению с 14.7% бензола, образующегося на исходном Н-ЦКЕ-ХМ при 600 °С.
3. Впервые установлены, концентрации и силы кислотных центров цеолитов Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 1,3 и 5% ZnO и активированных плазменной обработкой. Установлено, что воздействие введение 1– 5% ZnO в цеолит Н-ЦКЕ-ХМ и последующая плазменная активация цеолитных катализаторов позволяет значительно повысить силу и концентрацию кислотных центров катализаторов и за счет этого увеличивается выход ароматических углеводородов до 64.9% в жидких продуктах реакции конверсии ПБФ при 600 °С, что на 12,5% больше, чем на исходном Н-ЦКЕ-ХМ и на 2–8% больше, чем на 1–3% $\text{ZnO}/99\text{--}97\%$ Н-ЦКЕ-ХМ.
4. Впервые при модифицировании цеолитсодержащего катализатора 0,5 – 2,0% n - Fe в процессе исследования было определено, что 2,0% n - Fe /98% ЦКЕ-ХМ имеет наиболее оптимальные свойствами, т.к. происходит максимальное увеличение выхода жидкой фазы до 66,3 % по массе. Также было определено, что самый максимальный выход по жидкой фазе показал катализатор Fe – ВКЦ – Г ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=\text{M1}=45$; $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3=550$).

Содержание работы

Во введении аргументирован выбор темы диссертации, выявлена цель работы и задачи исследований, обоснована актуальность работы, научная

новизна, а также практическая значимость и отражены выносимые на защиту положения.

В первой главе представлен критический анализ обзора литературных источников о исследовании влияния различных добавок на конверсию н-бутана в присутствии H – форм цеолитов типа ZSM – 5 в матрице оксида алюминия. Показано, что в ароматизации алканов C2-C4 лучшими оказались катализаторы на основе цеолитов Ga-ZSM-5 и Zn-ZSM-5. Также проведен обзор литературных данных о строении высококремнеземных цеолитов, поверхностных и кислотных свойствах цеолитсодержащих катализаторов. В заключении первой главы рассмотрены современные представления о механизмах конверсии низших алканов на цеолитных катализаторах. На основании сопоставительного анализа опубликованных данных было высказано предположение о том, что промотирующее действие добавок галлия и цинка в ароматизации н-бутана на ZSM-5 связано с его влиянием на процесс коксообразования, а не на стадию предполагаемой олигомеризации.

Во второй главе под названием «Экспериментальная часть» приводится методика получения высококремнеземных цеолитов, условия модифицирования полученных образцов методом пропитки, а также режимы активации цеолитсодержащих катализаторов. Описаны используемые методы исследования поверхностных свойств полученных микропористых, оценки кислотных центров с помощью термодесорбции аммиака, изучения каталитической активности модифицированных катализаторов на модели конверсии пропан-бутановой фракции. Анализ исходной ПБФ и продуктов реакции конверсии ПБФ проводили газохроматографическим методом с использованием газового хроматографа марки «Хроматэк-Кристалл 5000М».

В третьей главе приведены результаты исследований и их обсуждение. Активация цеолитных катализаторов H-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 1–5% ZnO, 0,5% - 2,0% ГПС молибдено-висмутата никеля низкотемпературной плазмой. Изучены кислотные и каталитические свойства H-ЦКЕ-ХМ, модифицированного оксидом галлия, оксидом железа, порошком железа. Изучены кислотные и каталитические свойства силиката железа.

В заключении обобщены итоги выполненной работы, показано, что модифицирование и предварительная низкотемпературная плазменная активация цеолитсодержащих катализаторов приводит с ростом температуры реакции конверсии ПБФ к значительному повышению степени превращения ПБФ и выходу жидких продуктов (аренов) по сравнению с исходным H-ЦКЕ-ХМ.